

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80254

(P2000-80254A)

(43)公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(61)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 67/00  
B 29 C 55/28  
C 08 G 63/60  
C 08 J 5/18  
C 08 L 21/00

識別記号  
CFD

F I  
C 08 L 67/00  
B 29 C 55/28  
C 08 G 63/60  
C 08 J 5/18  
C 08 L 21/00

テマコト<sup>®</sup> (参考)

審査請求 未請求 請求項の数16 O.L (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-183669

(22)出願日 平成11年6月29日 (1999.6.29)

(31)優先権主張番号 特願平10-184587

(32)優先日 平成10年6月30日 (1998.6.30)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 大部 良隆

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 秋吉 一徳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 山口 登造

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74)代理人 100093285

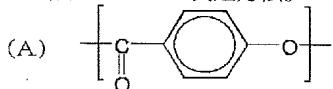
弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54)【発明の名称】 液晶ポリエステル樹脂組成物、並びに、液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムおよびその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】機械的性質、耐熱性に優れるという性能に加え、ガスバリア性などの機能を有し、さらに低温加工性を有する液晶ポリエステル樹脂組成物、並びに、該液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルムおよび該フィルムの製造方法を提供する。

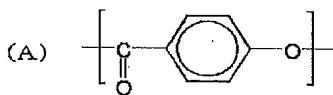
【解決手段】液晶ポリエステル(α)を連続相とし液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(β)を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物であって、該液晶ポリエステル(α)が芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジオール単位を有する共重合体からなり、下記の繰り返し単位(A)を繰り返し単位全体の30モル%以上有する液晶ポリエステル。並びに、該液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルム、および該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いる該フィルムの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶ポリエステル(α)を連続相とし液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(β)を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物であって、該液晶ポリエステル(α)が芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジオール単位を有する共重合体からなり、下記の繰り返し単位(A)を繰り返し単位全体の30モル%以上有し、対数粘度が1.5d1/g以上であり、流動開始温度より25°C以上高い温度で測定されるメルトテンションが1.0g以上を示す液晶ポリエステルであり、該液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度が300°C以下であることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物。

## 【化1】

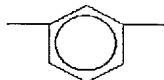


ここで流動開始温度とは、毛細管型レオメーターで測定され、4°C/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重100kgf/cm²のもとで、内径1mm、長さ1\*20



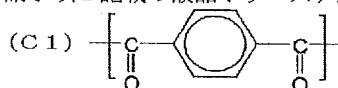
からなる群から選ばれる2種以上からなり、Ar'のうち

## 【化5】



が40~95モル%である。)

【請求項3】(B)が、下記の繰り返し単位(B1)であることを特徴とする請求項2記載の液晶ポリエステル※



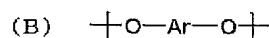
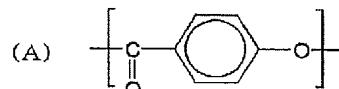
【請求項5】液晶ポリエステル(α)が、下記式(I)で表わされる化合物を30~80モル%、下記式(II)で表わされる化合物を10~35モル%、および下記式(III)で表わされる化合物を10~35モル%の割合で反応槽に仕込み、270~350°Cで重縮合反応させて、流動開始温度が210°C以上かつ重縮合反応温度より30°C以上低い温度の液晶ポリエステルを製造し、反応槽の内容物である該液晶ポリエステルを溶融状態で回収して固化させた後、3mm以下の粒径の粒子に粉碎し、固相状態のまま200°C~310°Cで不活性気体雰囲気下1~24時間処理して得られる液晶ポリエステルであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

## 【化7】

\* 0mmのノズルから押し出した時に、溶融粘度が4.8, 0.00ポイズを示す温度(°C)をいう。

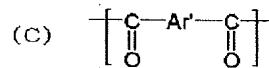
【請求項2】液晶ポリエステル(α)が、下記の繰り返し単位(A)30~80モル%、繰り返し単位(B)10~35モル%、および繰り返し単位(C)10~35モル%からなることを特徴とする請求項1記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

## 【化2】



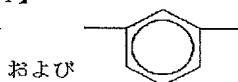
(但し、Arは2価の芳香族基である。)

## 【化3】



(但し、Ar'は、

## 【化4】

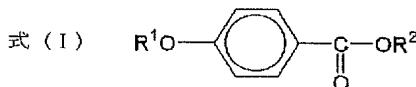
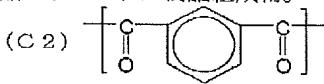


※樹脂組成物。

## 【化6】



【請求項4】(C)が、下記の繰り返し単位(C1)60~5モル%と繰り返し単位(C2)40~95モル%とからなることを特徴とする請求項2または3記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

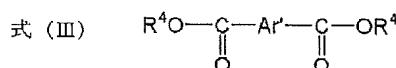


(但し、R'は水素原子、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基またはベンゾイル基を表し、R²は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基またはフェニル基を表す。)

【化8】式(II)  $R^3O-Ar-O-R^3$ 

(但し、Arは2価の芳香族基を表し、R³は水素原子、アセチル基、プロピオニル基またはベンゾイル基を表す。)

## 【化9】



(但し、 $A_{r'}$  は、

からなる群から選ばれる2種以上からなり、 $A_{r'}$  のうち

【化11】



が40～95モル%であり、 $R^4$  は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基またはフェニル基を表す。)

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物であって、該液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度においてせん断速度100 sec<sup>-1</sup>（もしくは1000 sec<sup>-1</sup>）で測定した溶融粘度（粘度1）と、流動開始温度より20℃高い温度において粘度1と同じせん断速度で測定した溶融粘度（粘度2）との比（粘度2／粘度1）の値が、0.20～0.80であることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物。ここで流動開始温度とは、毛細管型レオメーターで測定され、4℃/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重100kgf/cm<sup>2</sup>のもとで、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出した時に、該溶融粘度が48,000ポイズを示す温度（℃）をいう。

【請求項7】液晶ポリエステル樹脂組成物が、その流動開始温度より25℃以上高い温度で測定されるメルトテンションが1.5g以上を示す液晶ポリエステル樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】液晶ポリエステル樹脂組成物が、液晶ポリエステル（ $\alpha$ ）56.0～99.9重量%、および液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（ $\beta$ ）44.0～0.1重量%を溶融混練して得られる組成物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基が、オキサゾリル基、エポキシ基またはアミノ基であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項10】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（ $\beta$ ）が、エポキシ基を有するゴムであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項11】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（ $\beta$ ）が、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

【請求項12】液晶ポリエステルと反応性を有する官能

基を有する共重合体（ $\beta$ ）が、不飽和カルボン酸グリシルエステル単位および／または不飽和グリシルエーテル単位を0.1～30重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物。

10 【請求項13】請求項1～12のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項14】請求項1～12のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物を、ブロー比（TD延伸倍率）1.5～15、ドロー比（MD延伸倍率）1.5～40でインフレーション成形して得られることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物フィルム。

【請求項15】請求項1～12のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物を用いることを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの製造方法。

【請求項16】請求項1～12のいずれかに記載の液晶ポリエステル樹脂組成物を、ブロー比（TD延伸倍率）1.5～15、ドロー比（MD延伸倍率）1.5～40でインフレーション成形することを特徴とする液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶ポリエステル樹脂組成物、並びに、それよりなる液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶ポリエステルは、溶融型液晶（サモトロピック液晶）ポリマーと呼ばれ、強い分子間相互作用によって溶融状態で分子が配向することを特徴とするポリエステルである。その強い分子間相互作用、分子配向の為に、液晶ポリエステルについて知られる機械的性質、耐熱性に優れるという性能に加えて、ガスバリア性等の機能を有するフィルム材料としての工業化が期待されてきた。

【0003】しかし、液晶ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートのような芳香族ポリエステルと異なって分子が剛直なために溶融状態でも絡み合いを起こさず、分子鎖が流れ方向に著しく配向するので、わずかにせん断によっても溶融粘度が急に低下する挙動を示したり、温度上昇によって急激に溶融粘度が低下し、溶融時のメルトテンションが極端に低いといった挙動を示す。そのため、溶融状態で形状を保つのが非常に難しく、さらに分子が配向していることで縦横の性能のバランスが取りにくく、極端な場合には分子配向方向に裂けてしまうことから、シート、フィルム成形、そして、それらを

用いて成形される容器、ブロー成形などの分野での実用性に乏しいという大きな問題があり、液晶ポリエステルの機能を充分発揮するには至っていなかった。

【0004】そこで本出願人は先に、液晶ポリエステルと特定の共重合体とを用いてなる製膜性、ガスバリア性が良好な液晶ポリエステル樹脂組成物（特開平7-304936号公報）を提案し、機械的性質、耐熱性に優れるという性能に加え、ガスバリア性などの機能を有する液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムなどを実用化できることを示した（特開平8-337710号公報、特開平9-12744号公報）が、低温加工性の面で改良の余地が残されている。

【0005】また、一層あるいは複数のTダイから溶融体を押出し、液晶ポリエステル樹脂組成物積層体を製造する方法は、積層体を構成する各樹脂を適当に選択することにより、市場の多様な要求に対応しうる有効な製造方法である。液晶ポリエステルとしての優れた特性を生かした上で、他の熱可塑性樹脂層を積層することにより、一層優れた特性を有し、しかも安価な積層体が得られるならば、市場の多様なニーズに充分応えることが可能となる。本出願人は例えば特開平8-283441号公報に液晶ポリエステル樹脂組成物の積層フィルムを提案したが、多層溶融ラミネーションの適用を考えると低温加工性に優れた材料が要望されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、機械的性質、耐熱性に優れるという性能に加え、ガスバリア性などの機能を有し、さらに低温加工性を有する液晶ポリエステル樹脂組成物、並びに、該液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルムおよび該フィルムの製造方法を提供することにある。

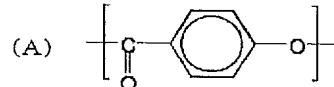
#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び芳香族ジオールから得られる液晶ポリエステルを1成分とする樹脂組成物について鋭意検討し、該液晶ポリエステルとしてp-ヒドロキシ安息香酸単位を繰り返し単位全体の30モル%以上有し、特定の物性を有するものを用いることにより、該樹脂組成物が低温加工可能となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち本発明は、液晶ポリエステル（ $\alpha$ ）を連続相とし液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（ $\beta$ ）を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物であって、該液晶ポリエステル（ $\alpha$ ）が芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジオール単位を有する共重合体からなり、下記の繰り返し単位（A）を繰り返し単位全体の30モル%以上有し、対数粘度が1.5d1/g以上であり、流動開始温度より25°C以上高い温度で測定されるメルトテンションが1.0g以上を示す液晶ポリエステルで

あり、該液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度が300°C以下である液晶ポリエステル樹脂組成物、並びに、該液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルム、および該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いる該フィルムの製造方法にかかるものである。

#### 【化12】



10 ここで流動開始温度（以下、「FT」と略称することがある）とは、毛細管型レオメーターで測定され、4°C/分の昇温速度で加熱溶融された樹脂を、荷重100kgf/cm<sup>2</sup>のもので、内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出した時に、溶融粘度が48,000ポイズを示す温度（°C）をいう。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の成分（ $\alpha$ ）の液晶ポリエステルは、芳香族ヒドロキシカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位および芳香族ジオール単位を有する共重合体からなり、上記の繰り返し単位（A）を繰り返し単位全体の30モル%以上有し、対数粘度が1.5d1/g以上であり、流動開始温度より25°C以上高い温度で測定されるメルトテンションが1.0g以上を示す液晶ポリエステルであり、溶融時に光学異方性（液晶性）を示す。

20 【0010】本発明で使用する液晶ポリエステルにおいては、上記の繰り返し単位（A）がポリマーを構成する繰り返し単位全体の30モル%未満であると、液晶性が弱く好ましくない。

【0011】本発明で使用する液晶ポリエステル（ $\alpha$ ）は、次式で定義される対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）が1.5d1/g以上であり、好ましくは2.0d1/g以上、より好ましくは2.5d1/g以上のものが、機械的物性、成形性から見て好ましい。また $\eta_{inh}$ は、好ましくは1.0d1/g以下、さらに好ましくは8d1/g以下が成形性等から見て好ましい。 $\eta_{inh}$ が1.5d1/g未満のものは分子量が低く、製膜性あるいは機械的強度に問題があることがある。。

$$\eta_{inh} = (\ln(\eta_{rel})) / C$$

40 (上式中、 $\eta_{rel}$ は相対粘度と呼ばれるもので、ポリマー溶液と溶媒の毛細管中の一定標線間を落下する時間の比（ポリマー溶液/溶媒）である。Cは、ポリマー溶液の濃度で、単位は、g/dlである。本発明においては、溶媒として、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェノールを用い、ポリマー濃度0.1g/dl、温度60°Cでオストワルド粘度計にて測定した値である。)

【0012】本発明で使用する液晶ポリエステル（ $\alpha$ ）は、流動開始温度より25°C以上高い温度で測定されるメルトテンション（以下「MT」と略称することがある。）が1.0g以上を示すものであり、好ましくは2

g以上、さらに好ましくは4 g以上である。本発明において、メルトテンションとは、キャビラリー内径2.1 mm、長さ8 mm、ピストン速度5 mm/分の条件で測定されるものをいう。液晶ポリエステル(α)の組成にも依存するが、MT値が1.0 g未満の場合は、インフレーション製膜が困難であったり、フロストラインが安定しない場合が多い。またMT値は、30 g以下が好ましく、25 g以下がより好ましい。製膜性の観点からは、MT値の温度依存性は小さいものが好ましい。

【0013】本発明で使用する液晶ポリエステル(α)として好ましくは、下記の繰り返し単位(A) 30~80モル%、より好ましくは40~70モル%、繰り返し単位(B) 10~35モル%、より好ましくは15~30モル%、および繰り返し単位(C) 10~35モル%、より好ましくは15~30モル%からなる液晶ポリ\*



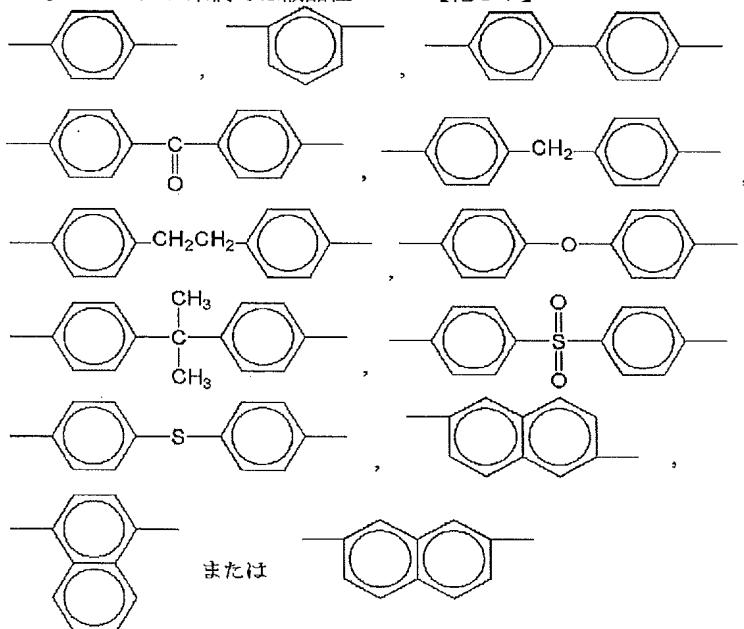
からなる群から選ばれる2種以上からなり、Ar'のうち

【化16】



が40~95モル%である。)

【0014】繰り返し単位(A)の割合は、液晶性の点で30モル%以上であり、溶融加工性の点で、80モル%以下とするのが好ましい。30モル%未満では液晶性※



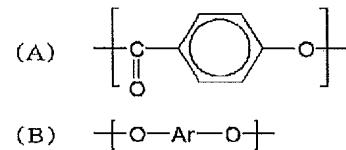
である。

【0016】

【化18】(B)として特に好ましくは下記の(B1) 50

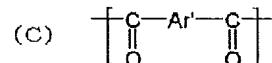
\*エステルである。

【化13】



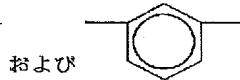
(但し、Arは2価の芳香族基である。)

【化14】



(但し、Ar'は、

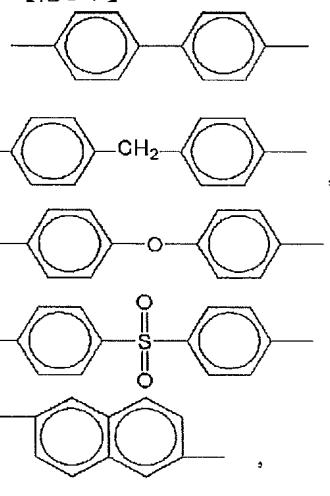
【化15】



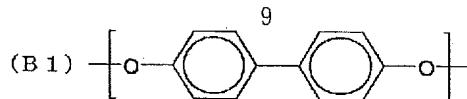
※が弱く、80モル%を越えると、液晶ポリエステル中には、加熱によって溶融しない部分が存在する場合が多い為、溶融加工性が悪くなることがある。繰り返し単位(B)が10~35モル%であり、繰り返し単位(C)が10~35モル%であるとき、該液晶ポリエステルは、バランスの取れた物性を示すので好ましい。

【0015】繰り返し単位(B)の中のArは、好ましくは炭素数6~20の2価の芳香族基であり、さらに好ましくは

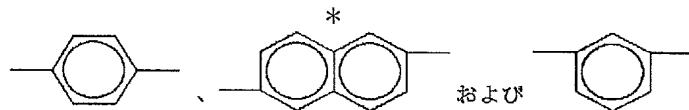
【化17】



である。

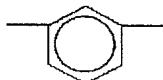


\*【0017】繰り返し単位(C)の中のAr'は  
【化19】



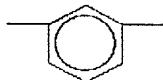
からなる群から選ばれる2種以上からなり、Ar'のうち

【化20】



が40～95モル%、より好ましくは45～94モル%、さらに好ましくは48～92モル%である。これが40モル%未満の場合は、結晶性が高くなることがあり、成形加工温度が高くなる場合がある。またそれが95モル%を越える場合は、固相重合時の処理が困難な場合、製膜性が低い場合がある。繰り返し単位(C)のAr'のうち

【化21】



\*が40～95モル%である場合、メルトテンションも高くなり製膜性の上で好ましい。また、より低温での成形(製膜)が可能となり、特に酸素バリア性、水蒸気バリ

10 ア性に優れる薄膜フィルムを得ることも可能である。

【0018】繰り返し単位(C)としては、下記の繰り返し単位(C 1) 60～5モル%と繰り返し単位(C 2) 40～95モル%とからなるものが特に好ましい。より好ましくは繰り返し単位(C)は下記の繰り返し単位(C 1) 55～6モル%と繰り返し単位(C 2) 45～94モル%とからなり、さらに好ましくは繰り返し単位(C)は下記の繰り返し単位(C 1) 52～8モル%と繰り返し単位(C 2) 48～92モル%とからなる。最も好ましくは繰り返し単位(C)は下記の繰り返し単位(C 1) 45～8モル%と繰り返し単位(C 2) 55～92モル%とからなる。

【化22】



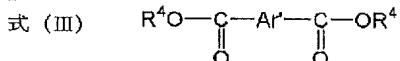
\*



★(但し、R<sup>1</sup>は水素原子、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基またはベンゾイル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基またはフェニル基を表す。)

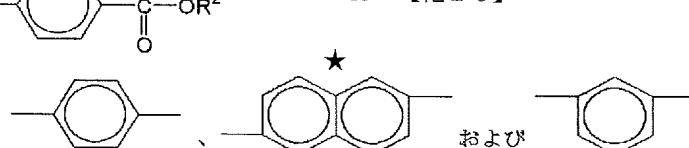
【化24】式 (II) R<sup>3</sup>O-Ar-OR<sup>3</sup>  
(但し、Arは2価の芳香族基を表し、R<sup>3</sup>は水素原子、アセチル基、プロピオニル基またはベンゾイル基を表す。)

【化25】



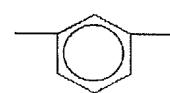
(但し、Ar'は、

【化26】



からなる群から選ばれる2種以上からなり、Ar'のうち

【化27】



が40～95モル%であり、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ベンジル基またはフェニル

50 基

基を表す。)

【0020】上記式(I)で表わされる化合物の例としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ホルモキシ安息香酸、p-アセトキシ安息香酸、p-プロピオニルオキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸プロピル、p-ヒドロキシ安息香酸フェニル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-アセトキシ安息香酸メチル、p-アセトキシ安息香酸フェニルなどが挙げられ、特にp-ヒドロキシ安息香酸またはp-アセトキシ安息香酸が好ましい。本発明においては、得られる液晶ポリエステル樹脂組成物の物性や加工性(製膜性)に重大な影響を与えない範囲で、m-ヒドロキシ安息香酸、m-ホルモキシ安息香酸、m-アセトキシ安息香酸、m-プロピオニルオキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸メチル、m-ヒドロキシ安息香酸プロピル、m-ヒドロキシ安息香酸フェニル、m-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、m-アセトキシ安息香酸メチル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-アセトキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、または6-アセトキシ-2-ナフトエ酸メチルを併用することができる。

【0021】上記式(II)で表わされる化合物の例としては、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、およびこれら化合物名のジヒドロキシジアセトキシ、ジプロピオニルオキシまたはジベンゾイルオキシに変更した化合物を挙げることができ、さらには、これらにメチル基、第3級ブチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、メトキシ基などのアルコキシ基、または塩素原子などのハロゲン原子が核置換した化合物を挙げることができる。好ましい化合物は、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、およびこれら化合物名のジヒドロキシジアセトキシに変更した化合物から選ばれたものである。更に好ましい化合物は、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、およびこれら化合物名のジヒドロキシジアセトキシに変更した化合物から選ばれたものであり、特

10

20

30

40

に好ましいのは4, 4'-ジヒドロキシジフェニルまたは4, 4'-ジアセトキシジフェニルである。

【0022】上記式(III)で表わされる化合物は少なくともA'r'の部分で異なる2種以上の化合物の混合物として使用するが、該化合物の例としては、テレフタル酸、テレフタル酸メチル、テレフタル酸エチル、テレフタル酸プロピル、テレフタル酸ベンジル、テレフタル酸フェニル、2, 6-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジメチルオキシカルボニルナフタレン、2, 6-ジエチルオキシカルボニルナフタレン、2, 6-ジプロピルオキシカルボニルナフタレン、2, 6-ジベンジルオキシカルボニルナフタレン、2, 6-ジフェニルオキシカルボニルナフタレン、イソフタル酸、イソフタル酸メチル、イソフタル酸エチル、イソフタル酸プロピル、イソフタル酸ベンジル、イソフタル酸フェニルを挙げることができる。本発明においては上記式(III)としてあげた化合物のうち、イソフタル酸、イソフタル酸メチル、イソフタル酸エチル、イソフタル酸プロピル、イソフタル酸ベンジル、またはイソフタル酸フェニルを、上記式(III)で表される化合物の使用量全体の40~95モル%、より好ましくは45~94モル%、さらに好ましくは48~92モル%、特に好ましくは55~92モル%使用する。上記式(III)で表される化合物として好ましい化合物は、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ジカルボキシナフタレンであり、更に好ましくはテレフタル酸、イソフタル酸である。

【0023】なお、上記式(II)で表される化合物と上記式(III)で表される化合物との仕込み時におけるモル比(II):(III)は、ポリマー物性、特に熱安定性から、好ましくは90~115:100、より好ましくは100~110:100である。

【0024】前記液晶ポリエステルを製造する方法では、先ず、上記の式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物からなる混合物を反応槽中で重縮合反応させるが、これらの化合物の重合槽への仕込みは一括方式でも、回分方式でも良い。反応は不活性気体、例えば窒素雰囲気下に、常圧、減圧、又はそれ等の組み合わせで行うことができ、プロセスは回分式、連続式、又はそれ等の組み合わせを採用できる。なお、式(I)または(II)としてフェノール性水酸基を有する化合物を用いる場合には、それらをより重縮合反応し易い化合物に変える反応(例えば無水酢酸などの酸無水物を用いるエステル化反応)を重縮合反応に先立って、該重縮合反応を行うのとは別の、又は同一の反応槽で行った後、引き続き重縮合反応を行うことが好ましい。上記の式(I)または(II)としてフェノール性水酸基を有する化合物を用いる場合には、該フェノール性水酸基の当量以上(より好ましくは1.1~1.3倍当量)の量の無水酢酸などの酸無水物を、上記の式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物とともに反応槽に仕込み、エステル

50

化反応を行った後、重縮合反応させるのがより好ましい。

【0025】重縮合反応の温度は、270～350℃が好ましく、より好ましくは280～330℃である。温度が270℃より低いと反応の進行が遅く、350℃を越えると分解等の副反応が起こりやすい。多段階の反応温度を採用しても構わないし、場合により、反応途中で、あるいは最高温度に達したら直ぐに反応生成物である液晶ポリエステルを溶融状態で抜出し、回収することができる。

【0026】該重縮合反応は（以下、「溶融重合」ということがある）、通常無触媒下でも十分進行するが、必要に応じて触媒として、Ge、Sn、Ti、Sb、Co、Mn等の酸化物、酢酸塩等の化合物を使用することもできる。食品包装用フィルムに使用する場合は、触媒成分の除去等が必要な場合があり無触媒が好ましい。

【0027】反応槽の形状は、公知のものを用いることができる。縦型の反応槽の場合、多段のパドル翼、ターピン翼、モンテ翼、ダブルヘリカル翼が好ましく、横型の反応槽では、1軸又は2軸の攪拌軸に垂直に、種々の形状の翼、例えばレンズ翼、眼鏡翼、多円平板翼等が設置されているものが良い。また、翼にねじれを付けて、攪拌性能や送り機構を向上させたものも良い。

【0028】反応槽の加熱は、熱媒、気体、電気ヒーターにより行うが、均一加熱という目的で攪拌軸、翼、邪魔板等も加熱することが好ましい。

【0029】反応槽が多段に分かれているり、仕切られている場合には、最終部分の反応温度が本発明で言うところの重縮合反応温度である。重縮合反応の時間は反応条件等により適宜決められるべきであるが、該反応温度において0.5～5時間が好ましい。

【0030】かかる液晶ポリエステルの製造方法においては、重縮合反応により得られる液晶ポリエステルの流動開始温度が、210℃以上かつ重縮合反応温度より30℃以上低い温度であることが重要である。更に好ましくは、得られる液晶ポリエステルの流動開始温度が、215℃以上かつ重縮合温度より35℃以上低いことが好ましい。流動開始温度が、210℃以上でないと、液晶ポリエステルの分子量が十分でなく、成形加工上、物性上問題がある。また固相重合等の後処理を施すしても、液晶ポリエステル同士の融着や副生物が大量に生じ、経済的にも好ましくない。流動開始温度が、重縮合反応温度に近いと、ポリエステルの粘度が高くなり、回収が困難となるばかりか、攪拌混合性も悪くなり、不均一加熱のため、ポリマーの熱安定性に影響を及ぼすことがある。また、工業的には、バッチ重合方式では、重合槽の洗浄はコストを増大させるため、重合槽の連続使用が有利であり、溶融抜き出し条件が特に重要である。反応釜の洗浄方法としては、本出願人が特開平5-29592号、特開平5-29593号公報で提案しているグ

10

リコール類及び／又はアミン類による洗浄法が挙げられる。

【0031】該液晶ポリエステルを溶融状態で回収する（取出す）場合、不活性気体雰囲気中、例えば窒素雰囲気中で実施するのが、得られるポリマーの色調の点で好ましいが、水分が少ない場合は空気中でも良い。

【0032】液晶ポリエステルを溶融状態で回収する（取出す）機構としては、公知の押出機、ギヤポンプが挙げられる。回収は、簡便には、単なるバルブを用いて実施することもできる。例えば、重合槽の下部に設置されているボールバルブ等を開いて回収することができる。回収した樹脂は通常、しばらくすると固化するので、目的に応じて、ストランドカッターやシートカッターでカットしたり、粉碎することができる。また、大量を短時間で回収・固化処理する手段としては、本出願人が特開平6-256485号公報で提案している定量供給装置を経てダブルベルトクーラーで冷却する方法等が挙げられる。

【0033】食品分野を除く一般工業用途向けには、溶融粘度に大きな変化を与えない範囲で、重縮合系に溶媒、滑剤、安定剤、添加剤を加えておくことができる。

【0034】溶融状態で回収された液晶ポリエステルは、そのまま使用できる場合もあるが、未反応原料を除去したり、分子量を上げ物性を上げる意味から固相重合を実施することが好ましい。

【0035】得られた液晶ポリエステルを公知の粉碎機で粉碎し、3mm以下、好ましくは0.5mm以下、更に好ましくは0.1～0.4mmの平均粒径（Rosin-Rammler法）の粒子（パウダー）にし、固相状態のまま不活性気体雰囲気下熱処理する固相重合を実施することが好ましい。

【0036】粒子径が3mm以上になると、表面層と内部との間で、重合速度、未反応原料の反応の結果生じた副生物の拡散時間が異なることから、分子量分布が広くなる場合があり、除去すべきものを十分除去できないために発泡やガス発生の原因となる場合がある。

【0037】固相重合時の昇温速度、最高処理温度は、液晶ポリエステル粒子を融着させないように選ぶ必要がある。融着を起こした場合、表面積が減少し、重縮合反応や低沸点成分の除去が遅くなり好ましくない。固相重合の最高処理温度としては、200～310℃の範囲、より好ましくは230～300℃の範囲で不活性気体雰囲気下に処理することが効果的である。この範囲以下の温度では、反応が遅く、処理時間がかかり不経済であり、310℃以上では、粉体粒子同士が融着したり、溶融したりするため固相状態が保持できないので好ましくない。不活性気体としては、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガスから選ばれるものが好ましく、より好ましくは窒素である。固相重合装置としては、既知の乾燥機、反応機、混合機、電気炉等を用いることができる

30

40

50

が、上記の趣旨から鑑み、密閉度の高いガス流通式の装置が好ましい。

【0038】本発明に用いられる液晶ポリエステルの通常の成形加工時の使用形態は、パウダーあるいは2軸押出機等で加熱溶融下にペレット状に造粒した後のペレット(造粒ペレット)が挙げられる。本発明においてはパウダーの上記液晶ポリエステルを成分(β)の共重合体と共に溶融混練して造粒し、樹脂組成物のペレットを得ることも好適に実施される。

【0039】本発明で使用する液晶ポリエステルの造粒ペレットの流動開始温度 (FT1) は、パウダ一段階での流動開始温度 (FT0) より低下する傾向を示す。この傾向は、固相重合法を使用する従来の液晶ポリエステルと比べて低下の度合いが大きい。この差異は、芳香族ジカルボン酸組成比、固相重合条件の差異による結晶化度の違い等がその要因と考えられるが、詳細は不明である。FT1が [FT0より10℃低い温度] より低い、更に好ましくは [FT0より20℃低い温度] より低いと、該液晶ポリエステルの成形温度が低下し、成形加工性を向上させるため好ましい。

【0040】液晶ポリエステルを加熱溶融下にペレット状に造粒してペレット化する方法としては、既知の方法を用いることができる。重合槽から溶融状態で、溝付きの平行ローラーに供給し、ストランド状(紐状)に賦形し、ストランドカッター等で切断する方法もある。液晶ポリエステル粉体を造粒してペレットを製造する方法としては、一般に使用されている一軸または二軸の押出機を用い溶融混練し、空冷又は必要に応じて水冷した後、通常用いられるペレタイザー(ストランドカッター)でペレットに賦形する。溶融均一化と賦形が目的のため、通常のポリマーアロイ等の反応を伴う際に必要な高混練機は、せん断発熱等による劣化の可能性もあり好ましくない。溶融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度(ダイヘッド温度)は200~350℃の範囲が好ましく、より好ましくは230~330℃、更に好ましくは240~320℃である。

【0041】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物に用いられる成分(β)は、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体である。かかる液晶ポリエステルと反応性を有する官能基としては、液晶ポリエステルと反応性を有すれば何でもよく、具体的には、オキサゾリル基やエポキシ基、アミノ基等が挙げられ、好ましくは、エポキシ基である。エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては例えればグリシジル基が挙げられる。

【0042】共重合体( $\beta$ )において、かかる官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えば共重合体の合成段階で、該官能基を有する単量体を共重合により導入することも可能であるし、共重合体に該官能基

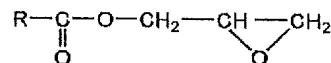
10

を有する単量体をグラフト共重合することも可能である。

【0043】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する単量体、中でもグリシジル基を含有する単量体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび／または不飽和グリシジルエーテルが好ましく用いられる。

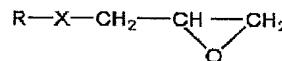
【0044】不飽和カルボン酸グリシジルエステルは好みしくは一般式

### 【化2.8】



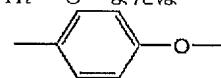
(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~13の炭化水素基である。)で表される化合物であり、また不飽和グリシジルエーテルは好ましくは一般式

【化29】



(Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~18の炭化水素基であり、Xは

【化30】-CH<sub>2</sub>-O-または



である。) で表される化合物である。

【0045】具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステルなどを挙げることができる。不飽和グリシジルエーテルとしては、例えばビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、メタクリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル等が例示される。

【0046】上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(β)は、好ましくは、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1~30重量%含有する共重合体である。

【0047】また、上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(β)は、熱可塑性樹脂であってもゴムであってもよいし、熱可塑性樹脂とゴムの混合物であってもよい。ゴムを用いると組成物の成形加工性や柔軟性がより優れ、好みしい。

【0048】さらに好ましくは、上記の液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体(β)は、結晶の融解熱量が3J/g未満の共重合体である。また共重合体(β)としては、ムーニー粘度が3~70のものが好ましく、3~30のものがさらに好ましく、4~

25のものが特に好ましい。ここでいうムーニー粘度は、JIS K 6300に準じて100°Cラージローターを用いて測定した値をいう。

【0049】ここでいうゴムとは、新版高分子辞典（高分子学会編、1988年出版、朝倉書店）による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、その具体例としては、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体（ランダム共重合体、ブロック共重合体（SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む）、グラフト共重合体などすべて含まれる）又はその水素添加物、イソブレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-ブロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-ブロピレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン共重合体ゴム、スチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-ブロピレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、ふっ素ゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫化ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム（例えはポリブロピレンオキシド等）、エピクロルヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体が好ましく用いられ、（メタ）アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。

【0050】これらのゴム様物質は、いかなる製造法（例えは乳化重合法、溶液重合法等）、いかなる触媒（例えは過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等）でつくられたものでもよい。

【0051】そして本発明においては、共重合体（ $\beta$ ）としてのゴムは上記のようなゴムにおいて、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するゴムである。かかるゴムにおいて、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基をゴム中に導入する方法としては、特に限定されるものではなく、周知の方法で行うことができる。例えはゴムの合成段階で、該官能基を有する単量体を共重合により導入することも可能であるし、ゴムに該官能基を有する単量体をグラフト共重合することも可能である。

【0052】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（ $\beta$ ）の具体例として、エポキシ基を有するゴムとしては、（メタ）アクリル酸エステル-エチレン-（不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル）共重合体ゴムを挙げることができる。

【0053】ここで（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールから得られ

10

20

30

40

50

るエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1～8のアルコールが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルとして好ましくは、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、または2-エチルヘキシルメタクリレートである。なお、（メタ）アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0054】好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル単位が40重量%をこえ97重量%未満、さらに好ましくは45～70重量%、エチレン単位が3重量%以上50重量%未満、さらに好ましくは10～49重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30重量%、さらに好ましくは0.5～20重量%である。上記の範囲外であると、組成物から得られるフィルムやシート等の成形体の熱安定性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

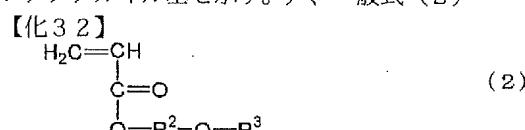
【0055】該共重合体ゴムは、通常の方法、例えはフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合などによって製造することができる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報などに記載された方法、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500kg/cm<sup>2</sup>以上、温度40～300°Cの条件により製造することができる。

【0056】本発明の共重合体（ $\beta$ ）に使用できるゴムとして他には、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムや、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムも例示することができる。

【0057】ここでいうアクリルゴムとして好ましくは、一般式（1）



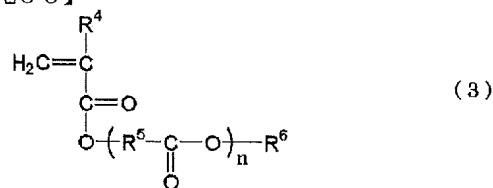
（式中、R'は炭素原子数1～18のアルキル基またはシアノアルキル基を示す。）、一般式（2）



（式中、R<sup>2</sup>は炭素原子数1～12のアルキレン基、R<sup>3</sup>は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。）、および

一般式(3)

【化33】



(式中、 $\text{R}^4$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^5$ 炭素原子数3~30のアルキレン基、 $\text{R}^6$ は炭素原子数1~20のアルキル基またはその誘導体、 $n$ は1~20の整数を示す。)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体を主成分とするものである。

【0058】上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシリックアクリレート、アクチルアクリレート、2-エチルヘキシリックアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレートなどを挙げることができる。

【0059】また、上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレートなどを挙げることができる。これらの1種あるいは2種以上を該アクリルゴムの主成分として用いることができる。

【0060】かかるアクリルゴムの構成成分として、必要に応じて上記の一般式(1)~(3)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体と共に重合可能な不飽和单量体を用いることができる。このような不飽和单量体の例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。

【0061】液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するアクリルゴムの好ましい構成成分比は、上記の一般式(1)~(3)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体40.0~99.9重量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル0.1~30.0重量%、上記の一般式(1)~(3)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の単量体と共に重合可能な不飽和单量体0.0~30.0重量%である。該アクリルゴムの構成成分比が上記の範囲内であると、組成物の耐熱性や耐衝撃性、成形加工性が良好であり好まし

10

20

30

40

い。

【0062】該アクリルゴムの製法は特に限定するものではなく、例えば特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはWO95/04764号公開明細書などに記載されているような周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはパルク重合で製造することができる。

【0063】前記液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有するビニル芳香族炭化水素化合物—共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとして好ましくは、(a)ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とするシーケンスと(b)共役ジエン化合物を主体とするシーケンスからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴムである。

【0064】ビニル芳香族炭化水素化合物—共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、周知の方法で製造することができ、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載されている。

【0065】芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどを挙げることができ、中でもスチレンが好ましい。共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、ピレリレン、1,3-ペンタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどを挙げることができ、ブタジエンまたはイソブレンが好ましい。

【0066】共重合体( $\beta$ )として用いるゴムとして好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル—エチレン—(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムが用いられる。

【0067】共重合体( $\beta$ )として用いるゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記の(メタ)アクリル酸エステル—エチレン—(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物などを用いることで達成されるが、これらに限定されるものではない。

【0068】また、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体( $\beta$ )の具体例として、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては(a)エチレン単位が50~99重量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0~50重量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合

体を挙げることができる。

【0069】エチレン系不飽和エステル化合物（c）としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0070】該エポキシ基含有エチレン共重合体の具体例としては、たとえばエチレン単位とグリジルメタクリレート単位からなる共重合体、エチレン単位とグリジルメタクリレート単位およびアクリル酸メチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリジルメタクリレート単位およびアクリル酸エチル単位からなる共重合体、エチレン単位とグリジルメタクリレート単位および酢酸ビニル単位からなる共重合体等が挙げられる。

【0071】該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス（以下、MFRということがある。JIS K 6760、190°C、2.16 kg荷重）は、好ましくは0.5~1.00 g/10分、更に好ましくは2~5.0 g/10分である。メルトインデックスはこの範囲外であってもよいが、メルトインデックスが1.00 g/10分を越えると組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0.5 g/10分未満では成分（A）の液晶ポリエステルとの相溶性が劣り好ましくない。

【0072】また、該エポキシ基含有エチレン共重合体は、曲げ剛性率が1.0~1.300 kg/cm<sup>2</sup>の範囲のものが好ましく、2.0~1.100 kg/cm<sup>2</sup>のものがさらに好ましい。曲げ剛性率がこの範囲外であると組成物の成形加工性や機械的性質が不十分となる場合があり好ましくない。

【0073】該エポキシ基含有エチレン共重合体は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300°Cで適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法により製造される。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で溶融グラフト共重合させる方法によっても作られる。

【0074】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、上記の液晶ポリエステル（α）および共重合体（β）を用いてなる樹脂組成物であり、液晶ポリエステル（α）を連続相とし液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（β）を分散相とする樹脂組成物である。液晶ポリエステルが連続相でない場合には、液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるフィルムのガスバリア性、耐熱性などが著しく低下する場合があり、好ましくない。

【0075】このような官能基を有する共重合体と液晶ポリエステルとの樹脂組成物においては、機構の詳細は

不明ではあるが、該組成物の成分（α）と成分（β）との間に反応が生起し、成分（α）が連続相を形成するとともに成分（β）が微細分散し、そのために該組成物の成形加工性が向上するものと考えられる。

【0076】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、流動開始温度が300°C以下、好ましくは220~295°C、さらに好ましくは230~280°Cである。該流動開始温度が300°Cを超えると、製膜加工温度が310°Cを越えることがあり、好ましくない。

【0077】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様は、液晶ポリエステル（α）56.0~99.9重量%、好ましくは65~98重量%、さらに好ましくは70~98重量%、および液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体（β）44.0~0.1重量%、好ましくは35~2重量%、さらに好ましくは30~2重量%を用いてなる樹脂組成物である。成分（α）が56.0重量%未満であると該組成物から得られるフィルムまたはシート等の成形体のガスバリア性、耐熱性が低下する場合があり好ましくない。また成分（α）が99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する場合があり、また価格的にも高価なものとなり好ましくない。

【0078】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物の流動開始温度（FT2）は、[該組成物の成分（α）の液晶ポリエステルの流動開始温度（FT1）より20°C低い温度]より高いと、該組成物の成形加工性が向上し、好ましい。FT2が[FT1より10°C低い温度]より高いことがより好ましく、FT2がFT1より高いことがさらに好ましい。

【0079】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は溶融粘度の温度依存性が小さく、成形加工温度範囲が広い傾向を示す。本発明で使用する液晶ポリエステル樹脂組成物として好ましくは、異方性溶融相を形成し始める温度（流動開始温度）においてせん断速度100 s<sup>-1</sup>もしくは1000 s<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度（粘度1）と、流動開始温度より20°C高い温度において粘度1と同じせん断速度で測定した溶融粘度（粘度2）との比（粘度2/粘度1）の値が、0.20~0.80（さらに好ましくは0.30~0.80、特に好ましくは0.40~0.80）であり、従来の液晶ポリエステルのそれ（0.10以下）より大きな値を示すことが好ましい。かかる液晶ポリエステルを用いてなる本発明の樹脂組成物は、溶融粘度の温度依存性が小さく、加工時の成形安定性は良くなる方向になると考えられる。

【0080】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は、その流動開始温度より25°C以上高い温度で測定されるメルトテンション（MT）が1.5 g以上を示すものであることが好ましく、より好ましくは2 g以上、さらに好ましくは5 g以上である。液晶ポリエステル樹脂組成物の組成にも依存するが、MTが1.5 g未満の場合

は、インフレーション製膜が困難であったり、フロストラインが安定しない場合が多い。

【0081】本発明における液晶ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては周知の方法を用いることができる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用されている一軸または二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高混練機が好ましい。溶融混練に際しては、混練装置のシリンダー設定温度は200～350℃の範囲が好ましく、より好ましくは230～330℃であり、さらに好ましくは230～310℃である。

【0082】混練に際しては、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよいし、必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0083】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物においては、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウィスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0084】本発明に使用する液晶ポリエステル樹脂組成物に、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することができる。

【0085】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物における成分(α)と(β)は、用途によってその組み合わせを上記の範囲内で自由に得られるが、環境問題などの観点から、炭素、酸素、水素のみの元素からなる樹脂組成物が好ましく用いられる。

【0086】本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物は特に低温加工性に優れており、液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを容易に製造することができる。液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムの成形方法は特に制限するものではなく、周知の方法で行うことができる。

【0087】該組成物を製膜する方法としては、例えば、Tダイから溶融樹脂を押し出し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押し出し機から溶融樹脂を円筒状に押し出し、冷却し巻き取るインフレーション製膜法によりフィルムまたはシートを得ることもできるし、あるいは射出成形法や押し出し法で得られたシートをさらに一軸延伸してフィルムまたはシートを得ることもできる。射出成形、押し出し成形などの場合にはあらかじめ混練の工程を経

ることなく、成分のペレットを成形時にドライブレンドして溶融成形して、フィルムまたはシートを得ることもできる。

【0088】T型ダイ法では、Tダイを通して押出した溶融樹脂を巻き取り機方向(長手方向)に延伸しながら巻き取って得られる一軸延伸フィルム、または二軸延伸フィルムが好ましく用いられる。

【0089】一軸延伸フィルムの製膜時における押出機の設定条件は組成物の組成に応じて適宜設定できるが、シリンダー設定温度は200～350℃が好ましく、より好ましくは230～330℃、230～310℃の範囲がさらに好ましい。この範囲外であると組成物の熱分解が生じたり、製膜が困難となる場合があり好ましくない。

【0090】Tダイのスリット間隔は、0.2～2.0mmが好ましく、0.2～1.2mmがさらに好ましい。一軸延伸フィルムのドラフト比は、1.1～4.0の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは1.0～4.0であり、特に好ましくは1.5～3.5である。

【0091】ここでいうドラフト比とは、Tダイスリットの断面積を長手方向に垂直な面のフィルム断面積で除した値をいう。ドラフト比が1.1未満であるとフィルム強度が不十分であり、ドラフト比が4.5を越すとフィルムの表面平滑性が不十分となる場合があり、好ましくない。ドラフト比は押出機の設定条件、巻き取り速度などを制御して設定することができる。

【0092】二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムの製膜と同様の押出機の設定条件、すなわちシリンダー設定温度が好ましくは200～350℃、より好ましくは230～330℃、さらに好ましくは230～310℃の範囲、Tダイのスリット間隔が好ましくは0.2～1.2mmの範囲で該組成物の溶融押し出しを行い、Tダイから押出した溶融体シートを長手方向および長手方向と垂直方向(横手方向)に同時に延伸する方法、またはTダイから押出した溶融体シートをまず長手方向に延伸し、ついでこの延伸シートを同一工程内で100～300℃の高温下でテンターにより横手方向に延伸する逐次延伸の方法などにより得られる。

【0093】二軸延伸フィルムを得る際、その延伸比は長手方向に1.2～2.0倍、横手方向に1.2～2.0倍の範囲が好ましい。延伸比が上記の範囲外であると、該組成物フィルムの強度が不十分となったり、または均一な厚みのフィルムを得るのが困難となる場合があり好ましくない。

【0094】円筒形のダイから押出した溶融体シートをインフレーション法で製膜して得られる、インフレーションフィルムなども好ましく用いられる。

【0095】すなわち、上記の方法により得られた液晶ポリエステル樹脂組成物は、環状スリットのダイを備えた溶融混練押出機に供給され、シリンダー設定温度は好

ましくは200～350℃、より好ましくは230～330℃、さらに好ましくは230～310℃で溶融混練を行って押出機の環状スリットから筒状フィルムは上方または下方へ溶融樹脂が押出される。環状スリット間隔は通常0.1～5mm、好ましくは0.2～2mm、環状スリットの直径は通常20～1000mm、好ましくは25～600mmである。

【0096】溶融押出しされた溶融樹脂フィルムに長手方向(MD)にドラフトをかけるとともに、この筒状フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば窒素ガスなどを吹き込むことにより長手方向と直角な横手方向(TD)にフィルムを膨張延伸させる。

【0097】インフレーション成形(製膜)において、好ましいブロー比(TD延伸倍率)は1.5～1.5、より好ましくは2.5～1.5である。また、好ましいドロ一比(MD延伸倍率)は1.5～4.0、より好ましくは2.5～3.0である。ここで、MD延伸倍率は(環状スリットの面積)/(フィルムの断面積)で求め、TD延伸倍率は(円筒型のフィルムの直径)/(ダイスの直径)から求められる。インフレーション製膜時の設定条件が上記の範囲外であると厚さが均一でしわの無い高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物フィルムを得るのが困難となる場合があり好ましくない。

【0098】膨張させたフィルムは、その円周を空気または不活性ガス(例えば窒素ガスなど)で冷却した後、ニップロールを通過させて引き取る。

【0099】インフレーション製膜に際しては液晶ポリエステル樹脂組成物の組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚みで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することができる。

【0100】フィルムの厚みには特に制限はないが、好ましくは1～500μm、さらに好ましくは1～200μmである。

【0101】本発明のフィルムの表面には、必要に応じて表面処理を施すことができる。このような表面処理法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、紫外線処理、赤外線処理、スパッタリング処理、溶剤処理、研磨処理などが挙げられる。

【0102】本発明のフィルムは、液晶ポリエステル樹脂組成物層と液晶ポリエステルあるいは液晶ポリエステル樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層との二層以上の積層構造をとる積層フィルムとすることができる。即ち本発明のフィルムとしては、少なくとも、上記の液晶ポリエステル樹脂組成物よりなる層と、熱可塑性樹脂(但し、該液晶ポリエステルおよび該液晶ポリエステル樹脂組成物を除く。)よりなる層とを有する積層構造体から構成される積層フィルムも得ることができる。

【0103】かかる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエー

テル、ポリエーテルサルホン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有するものであることが好ましい。中でもポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドの少なくとも一種を含有するものが好ましい。

【0104】ここでいうポリオレフィンとしては、炭素数2～20個からなるオレフィン、ジオレフィン等の単独重合体または共重合体を使用できる。オレフィン、ジオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテノ-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ヘキサデセン-1、エイコセン-1、4-メチルペンテノ-1、5-メチル-2-ペンテノ-1等が例示される。かかるポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルペンテノ-1、エチレン/ブテン-1共重合体、エチレン/4-メチルペンテノ-1共重合体、エチレン/ヘキセン-1共重合体、プロピレン/エチレン共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体などを挙げることができる。

【0105】また、ここでいうポリエステルとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアルコールとの重縮合体等が挙げられ、その場合好ましくは、芳香族ジカルボン酸とアルキレンジリコールの重縮合体である。そのようなポリエステルの具体例としてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどを挙げることができる。

【0106】また、ポリアミドとしては、例えば2価のカルボン酸と2価のアミンとの重縮合体やアミノカルボン酸の重縮合体等が挙げられ、そのようなポリアミドの具体例としては、ポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド6-6、ポリアミド6-12、ポリアミドMXD6などが挙げられる。

【0107】かかる熱可塑性樹脂としては、1種または2種以上のものを混合して用いることができる。かかる熱可塑性樹脂には、所望により無機充填剤が用いられる。このような無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。

【0108】かかる熱可塑性樹脂には、必要に応じて、さらに、有機充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、帶電防止剤、無機または有機系着色剤、防錆剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂などの離型改良剤などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において

て添加することができる。

【0109】本発明のフィルムとしてこのような積層構造体を用いる際には、必要に応じて各層の間に接着剤層を有して各層間の接着強度を向上させることも可能である。接着剤層における接着剤としては、ホットメルト接着剤、ポリウレタン接着剤あるいはエポキシ基含有共重合体などを例示することができる。また、接着性樹脂を用いることもできる。接着性樹脂は特に限定するものではなく、積層フィルムの製造方法や用途に応じて選ぶことができるが、例えば、エチレンと無水マレイン酸との共重合体、エチレンとエチルアクリレートとの共重合体、エチレンと無水マレイン酸とメチルアクリレートとの共重合体、エチレンとアクリル酸との共重合体、エチレンとメタクリル酸との共重合体などが挙げられる。また、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン、アイオノマーなども挙げることができる。

【0110】このような積層フィルムの形態は特に限定するものではなく、液晶ポリエスチル樹脂組成物フィルムを外層とし、他の熱可塑性樹脂フィルムを内容物と接する内層として形成してもよいし、液晶ポリエスチル樹脂組成物フィルムを他の熱可塑性樹脂フィルムでサンドイッチ上に挟んで成形してもよい。

【0111】かかる積層フィルムを製造する方法に特に制限はなく、例えば、インフレーション製膜法またはTダイ押し出し法などにより得られた液晶ポリエスチル樹脂組成物フィルムと該熱可塑性樹脂フィルムとを、熱ロールもしくはプレス機を使用した熱圧着によりそれらの積層体を得る方法、該熱可塑性樹脂フィルムに液晶ポリエスチル樹脂組成物をコーティングする方法、該液晶ポリエスチル樹脂組成物と該熱可塑性樹脂とを共押出して積層体を得る方法などを挙げることができる。

【0112】本発明の液晶ポリエスチル樹脂組成物としては、含水量が該液晶ポリエスチル樹脂組成物に対して0.05wt%以下の液晶ポリエスチル樹脂組成物であると、該液晶ポリエスチル樹脂組成物の成形安定性が良好であり、好ましい。該含水量として好ましくは0.04wt%以下であり、Tダイ法もしくはインフレーション製膜法により成形する場合は、0.03wt%以下がさらに好ましい。インフレーション製膜法では特に含水量が成形安定性に及ぼす影響が大きく、0.02wt%以下が特に好ましい。

【0113】液晶ポリエスチル樹脂組成物の成形安定性は、その成形温度の目安となる前述した流動開始温度を測定することにより、簡略的な評価が可能である。該含水量が0.05wt%を超えると、該液晶ポリエスチル樹脂組成物の流動開始温度が極端に低くなると同時に、その値自体が安定しなくなることがあり好ましくない。

【0114】本発明の液晶ポリエスチル樹脂組成物の含水量を0.05wt%以下に制御する方法に特に制限はなく、乾燥機などの手段により水分を除去・乾燥すれば

よい。該液晶ポリエスチル樹脂組成物を直接加熱乾燥してもよいし、真空乾燥してもよい。好ましい方法としては、該液晶ポリエスチル樹脂組成物を、100~150°Cに加熱した乾燥機中で2時間以上、好ましくは4時間以上乾燥させる。該乾燥機として好ましくは、熱風循環オーブンである。

【0115】かかる含水量の測定については特にその方法に制限はないが、例えば液晶ポリエスチル樹脂組成物のペレット（直径約2mm、長さ4mm）について、市販の水分計を用いて測定する方法が適用できる。具体的には、該ペレットを赤外線で例えば120°C以上に加熱し、重量減少が実質的になくなった時点での重量を測定して、元の重量と比較して含水量を得ることができる。

【0116】かかる含水量の少ない液晶ポリエスチル樹脂組成物は、その成形加工時の成形安定性が良好であり、それを用いて得られるシートもしくはフィルムは、厚み分布のばらつきが小さくて物性のばらつきが低減され、外観が良好である。含水量が多いと、例えば、プレス成形する場合に表面に発泡が生じたり、Tダイを用いてシート成形する場合に成形体の表面が荒れたり、発泡したりすることがあり、また、インフレーション製膜法によりフィルム成形する場合に、押出し機先端部の樹脂圧力が安定しないことでインフレーションバブルの形状が安定せず、得られたフィルムの偏肉が大きくなることがあり、好ましくない。

#### 【0117】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。なお、各物性は次に示す方法により測定した。

#### 【0118】[物性の測定法]

流動開始温度（FT）：溶融流動性を表す指標であり、（株）島津製作所製高化式フローテスターCFT500型で測定され、4°C/分の昇温速度で加熱溶融されたサンプル樹脂（約2g）を100kg/cm<sup>2</sup>の荷重下で内径1mm、長さ10mmのノズルから押し出した時に、該溶融粘度が48,000ポイズを示す温度（°C）として表した。

【0119】液晶への転移温度：差動形示差熱天秤（リガク社製TAS-200）を用いて、窒素を70ml/分で流通下に、10°C/分の速度で昇温し、試料の熱挙動を測定した時の吸熱ピークの位置によった。

【0120】重量減少は、差動形示差熱天秤（リガク社製TAS-200）を用いて、粒径250μm以下のサンプル樹脂約20mgを窒素中において昇温速度10°C/分で加熱した時に400°Cまでの重量変化を測定し、元の重量との重量減少率（%）を求めた。

【0121】光学異方性：サンプル樹脂の溶融状態における光学異方性は、加熱ステージ上に置かれた粒径250μm以下のサンプル樹脂粉末を偏光下、25°C/分で昇温して、肉眼観察又は透過光量をXYレコーダーに記

録することにより行った。

【0122】溶融粘度：キャビログラフ1B型（東洋精機製作所製）を用いて、キャビラリーの内径は、0.5 mm、長さは10 mmのものを使用し、試料約10 gを仕込み、所定温度下に所定の剪断速度（100 s<sup>-1</sup>，1000 s<sup>-1</sup>）で溶融粘度を測定した。

【0123】メルトテンション（溶融張力）：キャビログラフ1B型（東洋精機製作所製）を用いて、試料約10 gを仕込み、キャビラリーの内径2.095 mm、長さは8.0 mm、ピストンの押し出し速度は5.0 mm/分、速度可変巻取機で自動昇速しながら試料を糸状に引き取り、破断したときの張力を測定した。単位はgである。

【0124】酸素ガス透過率：JIS K 7126 A法（差圧法）に準拠して温度20°Cの条件で測定した。単位はcc/m<sup>2</sup>・24 hr・1 atmである。

【0125】水蒸気透過率：JIS Z 0208（カップ法）に準拠して温度40°C、相対湿度90%の条件で測定した。単位はg/m<sup>2</sup>・24 hr・1 atmである。なお酸素ガス透過率と水蒸気透過率は膜厚みを25 μmに換算して求め、2回の測定結果の平均値で示した。

【0126】対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）：下式により求めた。

$$\eta_{inh} = (\ln(\eta_{rel})) / C$$

式中、 $\eta_{rel}$ は相対粘度と呼ばれるもので、ポリマー溶液と溶媒の毛細管中の一定標線間を落下する時間の比（ポリマー溶液/溶媒）である。Cは、ポリマー溶液の濃度で、単位は、g/dlである。本発明においては、溶媒として、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェノールを用い、ポリマー濃度0.1 g/dl、温度60°Cでオストワルド粘度計にて測定した値である。

【0127】フィルム外観：フィルム外観は以下の基準に基づいて目視で評価した。

○：フィルムに厚みむらが小さく、突起状のツツがほとんど認められない。

×：フィルムに厚みむら、突起状のツツなどが認められる。

【0128】（1）成分（a）の液晶ポリエステル

参考例1 液晶ポリエステルA-1の製造

3リットル四ツ口セパラブルフラスコにジムロート、ト型連結管、玉栓およびイカリ型攪拌翼を取り付けた。ト型連結管にはさらに窒素導入管およびフラスコ内温測定用の熱電対を取り付けた。また、フラスコ外側にも熱電対を取り付けた。このセパラブルフラスコにP-ヒドロキシ安息香酸（P O B）979.8 g（7.09モル）、4,4'-ジヒドロキシビフェニル（D O D）440.3 g（2.36モル）、テレフタル酸（T P A）117.9 g（0.71モル）、イソフタル酸（I P A）275.0 g（1.66モル）、および無水酢酸1328 g（13.0モル）を投入し、マントルヒーター

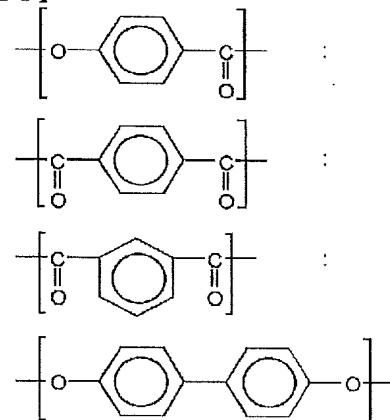
30

40

50

にて窒素雰囲気下フラスコ外温150°Cまで昇温し、約200 rpmで攪拌しながら還流下約3時間水酸基のアセチル化を行った。アセチル化に引き続き、ジムロート還流管をリービッヒ冷却管に交換し、1°C/minの割合でさらに320°Cまで昇温し、酢酸および過剰の無水酢酸を留去しながら重合を行った。重合途中1時間目にサンプリングし、流動開始温度を測定したところ、223°Cであった。320°Cで約2時間保持して溶融重合した後、攪拌を停止させ、ポリマーを溶融状態でステンレス製バットに回収した。数分後に固化した。収量は1583 g（收率99.0%）であった。同様の操作を3回繰り返し、得られたポリマーを3~5 cm角程度の大きさに裁断した後、粗粉碎機を用い、粗粉碎してプレ重合パウダー（以後プレポリマーと略することがある）を得た。このプレポリマーのFTは230°Cであった。得られたプレポリマーをアルミ製トレーに取り、窒素雰囲気炉に仕込んだ。窒素気流下にて30分以上放置して完全に炉内を窒素置換した後、1時間で200°Cまで昇温し、さらに7時間かけて240°Cまで昇温した（昇温速度約0.1°C/min）。該温度で5時間保持して固相重合した後、窒素気流下のまま放冷し、固相重合パウダーを得た（以後アドバンストポリマーと略することがある）。このアドバンストポリマーのFTは280°Cであり、対数粘度は3.3 dl/gであった。以下該液晶ポリエステルをA-1と略記する。このポリマーは溶融時に光学異方性を示した。液晶ポリエステルA-1の繰り返し構造単位は、次の通りである。T P A / I P A = 30/70（モル%）に相当する。

【0129】



= 60:6:14:20

このポリマーを、池貝機販（株）製PCM-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は300°Cに設定し、スクリュー回転数100 rpmで溶融混練を行ってFTが255°Cである造粒ペレットを得た。この造粒ペレットの295°C (FT + 40°C) におけるメルトテンション (M T) は1.2 gであった。

【0130】参考例2 液晶ポリエステルA-2およびA-3の製造

前記参考例1においてP-ヒドロキシ安息香酸(P O B) 979. 8 g (7. 09モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル(D O D) 440. 3 g (2. 36モル)、および無水酢酸1328 g (13. 0モル)は一定とし、テレフタル酸(T P A)とイソフタル酸(I P A)の合計量を2. 36モル一定とし、成分比を以下のように変え、前記参考例1と同様の操作で溶融重合した。参考例1と同様にして、温度を1時間で190℃まで昇温し、その後30分かけて200℃に昇温し、さらに10時間かけて260℃まで昇温し、該温度で5時間保持して固相重合した。対応する液晶ポリエステルA-2およびA-3のアドバンストポリマーを得た。いずれも加熱溶融時に光学異方性を示した。

A-2 : T P A / I P A = 10 / 90 (モル%) に相当する。

F T = 283℃、対数粘度 = 2. 6 d 1 / g

A-3 : T P A / I P A = 50 / 50 (モル%) に相当する。

F T = 299℃、対数粘度 = 2. 9 d 1 / g

【0131】A-2を、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は293℃に設定し、スクリュー回転数80 r p mで溶融混練を行ってF Tが245℃である造粒ペレットを得た。この造粒ペレットの295℃(F T + 50℃)におけるメルトテンション(MT)は1. 4 g であった。A-3を、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は310℃に設定し、スクリュー回転数100 r p mで溶融混練を行ってF Tが279℃である造粒ペレットを得た。この造粒ペレットの309℃(F T + 30℃)におけるメルトテンション(MT)は1. 9 g であった。

【0132】参考例3 液晶ポリエステルA-4の製造

3リットル四ツ口セパラブルフラスコにジムロート、ト型連結管、玉栓およびイカリ型攪拌翼を取り付けた。ト型連結管にはさらに窒素導入管およびフラスコ内温測定用の熱電対を取り付けた。また、フラスコ外側にも熱電対を取り付けた。このセパラブルフラスコにP-ヒドロキシ安息香酸(P O B) 979. 8 g (7. 09モル)、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル(D O D) 440. 3 g (2. 36モル)、テレフタル酸(T P A) 117. 9 g (0. 71モル)、イソフタル酸(I P A) 275. 0 g (1. 66モル)、および無水酢酸1328 g (13. 0モル)を投入し、マントルヒーターにて窒素雰囲気下フラスコ外温150℃まで昇温し、約200 r p mで攪拌しながら還流下約3時間水酸基のアセチル化を行った。アセチル化に引き続き、ジムロート還流管をリーピッヒ冷却管に交換し、1℃/m i nの割合でさらに320℃まで昇温し、酢酸および過剰の無水

10

20

30

40

50

酢酸を留去しながら重合を行った。重合途中1時間目にサンプリングし、流動開始温度を測定したところ、223℃であった。320℃で約2時間保持して溶融重合した後、攪拌を停止させ、ポリマーを溶融状態でステンレス製パットに回収した。数分後に固化した。同様の操作を3回繰り返し、得られたポリマーを3~5 cm角程度の大きさに裁断した後、粗粉碎機を用い、粗粉碎してプレポリマーを得た。このプレポリマーのF Tは232℃であった。得られたプレポリマーをアルミ製トレーに取り、窒素雰囲気炉に仕込んだ。窒素気流下にて30分以上放置して完全に炉内を窒素置換した後、1時間で200℃まで昇温し、さらに12時間かけて270℃まで昇温した(昇温速度約0. 1℃/m i n)。該温度で5時間保持して固相重合した後、窒素気流下のまま放冷し、固相重合パウダーを得た(以後アドバンストポリマーと略することがある)。このアドバンストポリマーのF Tは314℃であり、対数粘度は3. 8 d 1 / g であった。以下該液晶ポリエステルをA-4と略記する。このポリマーは溶融時に光学異方性を示した。

【0133】このポリマーを、日本製鋼製TEX-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は315℃に設定し、スクリュー回転数200 r p mで溶融混練を行ってF Tが260℃である造粒ペレットを得た。この造粒ペレットの310℃(F T + 50℃)におけるメルトテンション(MT)は10. 3 g であった。

【0134】(2) 成分(β)の共重合体

B-1 : 住友化学工業(株)製商品名ボンドファースト7 L、組成エチレン/グリシジルメタクリレート/メチルアクリレート=67/3/30、共重合体。

M F R (190℃、2. 16 k g荷重)=9 g / 10分。

曲げ剛性率=60 k g / c m<sup>2</sup>

【0135】B-2 : 特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、メチルアクリレート/エチレン/グリシジルメタクリレート=59. 0/38. 7/2. 3(重量比)、ムーニー粘度=15の共重合体ゴムを得た。ここでムーニー粘度は、J I S K 6300に準じて100℃、ラージローターを用いて測定した値である。以下該共重合体ゴムをB-2と略称することがある。

【0136】実施例1

組成物の組成比としてアドバンストポリマー(A-1)90重量%、(B-1)10重量%となるようにポリ袋に秤取し、均一に混合し、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は291℃に設定し、スクリュー回転数80 r p mで溶融混練を行って樹脂組成物のペレットを得た。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物ペレットのF Tは255℃であった。測定した溶融粘度の値は表1に、メルトテンション(MT)の値は表2にまとめた。この様にして得られた液晶ポリエ

ステル樹脂組成物を東洋精機製作所製ラボプラストミルに30mm $\phi$ の二軸押出機を設置し、ヘッド部に25mm $\phi$ 、ダイギャップ0.75mmのインフレーションダイを取り付け、シリンドー温度280~290°C、ダイヘッド温度290°C、引き取り速度20m/分で製膜し、折幅150mmのフィルムを得た。バブルも安定し、膜厚は14~21μmであり、フィルム外観は良好(○)であった。またその酸素ガス透過率は5.7cc/m<sup>2</sup>・24hr・1atm、水蒸気透過率は0.46g/m<sup>2</sup>・24hr・1atmであった。

#### 【0137】実施例2

組成物の組成比としてアドバンストポリマー(A-1)80重量%、(B-1)20重量%となるようにポリ袋に秤取し、均一に混合し、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は265°Cに設定し、スクリュー回転数100rpmで溶融混練を行って樹脂組成物のペレットを得た。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物ペレットのFTは237°Cであった。測定した溶融粘度の値は表1に、メルトテンション(MT)の値は表2にまとめた。実施例1と同様なインフレーション製膜装置を用いて、得られた液晶ポリエステル樹脂組成物を、シリンドー温度270~275°C、ダイヘッド温度275°C、引き取り速度10m/分で製膜し、折幅150mmのフィルムを得た。バブルも安定し、膜厚は28~33μmであり、外観は良好(○)であった。

#### 【0138】実施例3

組成物の組成比としてアドバンストポリマー(A-4)90重量%と、予め1cm角程度に裁断してブロック状にした(B-2)10重量%となるようにポリ袋に秤取して混合し、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にて、シリンドー設定温度320°C、スクリュー回転数80rpmで溶融混練を行って樹脂組成物のペレットを得た。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物ペレットのFTは267°Cであった。測定した溶融粘度の値は表1に、メルトテンション(MT)の値は表2にまとめた。

#### 【0139】実施例4

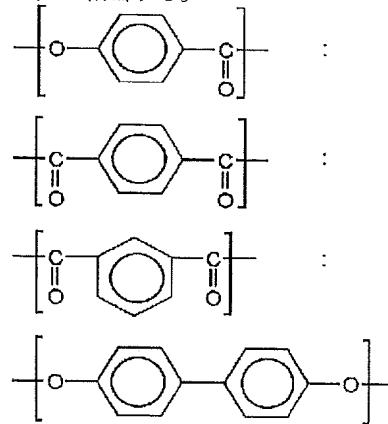
組成物の組成比として(A-2)90重量%、および(B-1)10重量%となるようにポリ袋に秤取し、均一に混合し、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にてダイヘッド温度は293°Cに設定し、スクリュー回転数100rpmで溶融混練を行って樹脂組成物のペレットを得た。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物ペレットのFTは247°Cであった。測定した溶融粘度の値は表1に、メルトテンション(MT)の値は表2にまとめた。実施例1と同様なインフレーション製膜装置を用いて、得られた液晶ポリエステル樹脂組成物を、シリンドー温度270~275°C、ダイヘッド温度276°C、引き取り速度10m/分で製膜し、折幅150mmのフィルムを得た。バブルも安定し、膜厚は25~30μmであった。フィルムの外観は比較的良好であった。

#### 【0140】実施例5

組成物の組成比として(A-3)90重量%、および(B-1)10重量%となるようにポリ袋に秤取し、均一に混合し、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にてダイヘッド温度は310°Cに設定し、スクリュー回転数100rpmで溶融混練を行って樹脂組成物のペレットを得た。得られた液晶ポリエステル樹脂組成物ペレットのFTは282°Cであった。測定した溶融粘度の値は表1に、メルトテンション(MT)の値は表2にまとめた。実施例1と同様なインフレーション製膜装置を用いて、得られた液晶ポリエステル樹脂組成物を、シリンドー温度310°C、ダイヘッド温度310°C、引き取り速度20m/分で製膜し、折幅150mmのフィルムを得た。バブルも比較的安定し、膜厚は15~22μmであった。フィルムの外観は比較的良好であった。

#### 【0141】比較例1

P-ヒドロキシ安息香酸(POB)979.8g(7.09モル)、4,4'-ジヒドロキシビフェニル(DOD)440.3g(2.36モル)、テレフタル酸(TPA)293.8g(1.77モル)、イソフタル酸(IPA)97.9g(0.59モル)および無水酢酸1328g(13.0モル)を仕込み、参考例1の液晶ポリエステルの製造法に従い、5リットルのSUS重合槽に仕込み、アセチル化及び脱酢酸しながら昇温し、溶融重合後、溶融状態で取り出し、冷却後粉碎した。FTは260°Cであった。窒素雰囲気炉中で、2時間かけて200°Cまで昇温し、その後3時間かけて270°Cまで昇温し、該温度で3時間保持して固相重合し、対応する液晶ポリエステル(A-5)のアドバンストポリマー(FT=327°C)を得た。TPA/IPA=75/25(モル%)に相当する。



$$= 60:15:5:20$$

このポリマーを、池貝機販(株)製PCM-30二軸押出機にて、ダイヘッド温度は330°Cに設定し、スクリュー回転数80rpmで溶融混練を行ってFTが324°Cである造粒ペレットを得た。この造粒ペレットの36

4°C (FT + 40°C) におけるメルトテンション (MT) は 0.8 g であった。

【0142】得られたアドバンストポリマー (A-5) を使用し、組成物の組成比として (A-5) 85 重量%、および (B-1) 15 重量%を実施例 1 と同様に、ポリ袋に秤取し、均一に混合し、池貝機販 (株) 製 P.C. M-30 二軸押出機にてダイヘッド温度は 329°C に設定し、スクリュー回転数 80 rpm で溶融混練を行って樹脂組成物のペレットを得た。得られた液晶ポリエステル

\* ル樹脂組成物ペレットのFTは326°Cであった。測定した溶融粘度の値は表1に、メルトテンション (MT) の値は表2にまとめた。実施例1と同様なインフレーション製膜装置を用いて、得られた液晶ポリエステル樹脂組成物を製膜しようとしたが、シリンドー温度 305°C、ダイヘッド温度 310°C では、溶融せず製膜ができなかった。

【0143】

【表1】

組成物	FT (°C)	100 sec <sup>-1</sup>			1000 sec <sup>-1</sup>		
		η <sub>1</sub>	η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> / η <sub>1</sub>	η <sub>1</sub>	η <sub>2</sub>	η <sub>2</sub> / η <sub>1</sub>
測定温度	FT	FT	FT+20		FT	FT+20	
実施例1	255	29300	14200	0.48	6210	3140	0.51
実施例2	237	27000	20700	0.77	5730	4160	0.73
実施例3	267	35320	17160	0.49	9240	4600	0.50
実施例4	247	40050	18510	0.46	7110	3920	0.55
実施例5	282	31730	12570	0.40	5560	2620	0.46
比較例1	326	35050	10230	0.29	9340	2690	0.29

【0144】

【表2】

組成物	FT	MT	測定温度
単位	(°C)	g	(°C)
実施例1	255	2.1	295
実施例2	237	2.2	297
実施例3	267	9.2	327
実施例4	247	2.0	297
実施例5	282	5.1	312
比較例1	326	3.3	366

【0145】

【発明の効果】本発明によれば、機械的性質、耐熱性に優れるという性能に加え、優れたガスバリア性を保持つつ、汎用の製膜機、加工機等が利用可能になると考えられる 310°C 以下の成形加工が可能な低温加工性を有する液晶ポリエステル樹脂組成物、並びに、該液晶ポリエステル樹脂組成物よりなるフィルムおよび該フィルム※30

※ ムの製造方法が提供される。本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物としては、溶融粘度の温度依存性が小さく成形加工可能な条件範囲が広いものを得ることができる。本発明の液晶ポリエステル樹脂組成物のかかる特性を活かし、フィルムの他、射出成形や押し出し成形により成形品、シート、チューブ、積層物、コーティング剤などに好適に用いられる。特にフィルム用液晶ポリエステル樹脂組成物として有用であり、ガスバリアフィルム、耐熱性フィルムなど、具体的には食品包装フィルム、薬品包装フィルム、化粧品包装フィルム、電子材料包装フィルム等に幅広く用いることができる。さらに、原料の液晶ポリエステルや共重合体の中から適当なものを選ぶことにより、炭素、水素、酸素のみの元素よりなる、廃棄が容易でかつ上記の優れた特性を有するフィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1. 7

識別記号

C 08 L 63/00

101/02

// B 29 K 67:00

B 29 L 7:00

F I

C 08 L 63/00

101/02

マーク (参考)

